

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2012.04.006

# ZnO 晶格常数优化和电子结构的第一性原理研究

李雪勇, 夏艳琴, 刘 归

(湖南工业大学 理学院, 湖南 株洲 412007)

**摘要:** 采用基于密度泛函理论 (DFT) 框架下局域密度近似平面波超软赝势法, 计算了纤锌矿 ZnO 的晶格常数、弹性模量、能带结构和态密度。理论预测 ZnO 是一种直接禁带半导体材料, 导带底和价带顶都位于布里渊区中心  $G$  点处。计算结果与其他文献结果吻合较好, 为 ZnO 光电材料的设计与应用提供了理论依据。

**关键词:** ZnO; 第一性原理; 密度泛函理论; 电子结构

**中图分类号:** TN304.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9833(2012)04-0022-04

## First-Principles Research of Lattice Constant Optimization and Electronic Structure of ZnO

Li Xueyong, Xia Yanqin, Liu Gui

(School of Sciences, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** Based on the density functional theory (DFT), studied the bulk properties of the wurtzite ZnO such as lattice parameters, bulk modulus, band structure and the density of state by using a plane-wave ultrasoft pseudopotential technique. The theory predicts that the ZnO is a direct band gap semiconductor material, and the bottommost conduction band and the top of valence band are located in the  $G$  point of Brillouin zone. The calculation results agree well with the results in other literatures, and provides theoretical basis for the design and application of optoelectronic materials of ZnO.

**Keywords:** ZnO films; the first-principles; density function theory; electronic structure

## 0 引言

氧化锌 (ZnO) 是一种新型的 II - VI 族宽禁带半导体材料, 其晶体结构为六方纤锌矿结构, 与 GaN 相同。近年来, ZnO 材料越来越受到人们的关注。与 GaN 等其它光电材料相比, ZnO 具有更多优点: 资源丰富, 工艺简单, 成本低, 无毒, 良好的热稳定性和化学稳定性。此外, ZnO 能进行多种离子掺杂,

因而可得到不同的性质, 在多个领域 (如液晶显示器、气体传感器、太阳能电池、透明导电薄膜及紫外半导体激光器等) 具有广泛的应用前景。

目前, 对 ZnO 材料已经进行了大量的实验研究, 而相关的理论研究则较少。近年来, 基于密度泛函理论的第一性原理成为了当代量子计算的主流, 其模拟计算可全面预测材料的各种物理性质, 奠定了新材料设计与仿真计算的基础。本文采用基于密度

收稿日期: 2011-11-23

基金项目: 湖南省教育厅科研基金资助项目 (09C321), 湖南工业大学教改基金资助项目 (2011D44)

作者简介: 李雪勇 (1973-), 男, 湖南嘉禾人, 湖南工业大学教师, 中南大学博士生, 主要从事光电功能薄膜材料的研究,

E-mail: lixueyong@163.com

泛函理论的第一性原理对 ZnO 晶体结构进行了优化, 并模拟计算了 ZnO 体系的电子结构与光学性质。

## 1 模型与算法

### 1.1 理论模型

在常温常压下, ZnO 的晶体结构为六方纤锌矿结构, 其晶格常数为:  $a=b=0.325$  nm,  $c=0.521$  nm<sup>[1]</sup>,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ 。其中  $a$  与  $c$  的比值为 1.602, 比理想的六方密堆积结构的比值 (1.633) 稍小。Zn-O 在  $c$  轴方向的键长为 0.199 2 nm, 其它方向键长则为 0.197 3 nm, ZnO 晶体的晶胞由 2 种原子的六方密堆积结构反向套构而成, 其超晶胞结构和简约布里渊区分别如图 1 和图 2 所示。

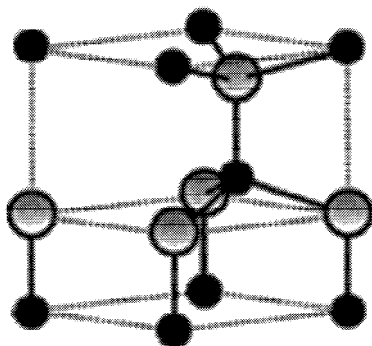


图 1 ZnO 的六方纤锌矿结构晶胞

Fig. 1 The unit cell of ZnO with hexagonal wurtzite structure

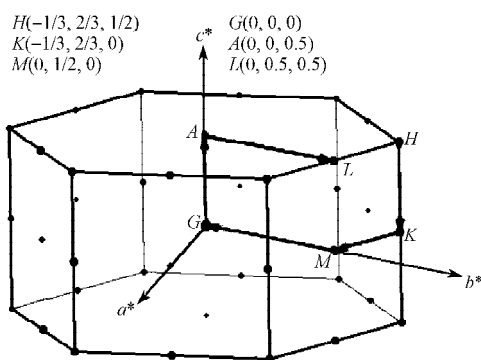


图 2 ZnO 晶胞的简约布里渊区

Fig. 2 The simple Brillouin zone of ZnO unit cell

从图 1 和图 2 可看出, ZnO 中的配位体是一个三角锥体, 它的棱长小于底面边长, 而三角锥体中心原子与锥顶原子的键长则稍大于中心原子与锥面 3 个原子的键长。ZnO 晶体中  $O^{2-}$  配位多面体为  $Zn-O_4$  四面体, 而  $Zn^{2+}$  配位情况与  $O^{2-}$  相似, 具有复式晶格的特点。

### 1.2 计算方法

本文所有的计算工作都是采用软件 Material studio 5.0 中的 CASTPE 程序包完成的。它是一套基于第一性原理计算方法的并行化程序, 采用基于密度泛

函理论的平面波赝势方法: 离子势用赝势代替, 电子波函数通过平面波基矢展开, 电子-电子相互作用的交换和相关势由广义梯度近似 (GGA-PBE) 进行校正。

文中选用超软 (ultrasoft) 赝势进行计算, 其中平面波截断能量  $E_{cut}=340$  eV, 迭代过程中的收敛精度为  $1 \times 10^{-6}$  eV, 布里渊区采用  $13 \times 13 \times 7$  的 Monkhorst-pack 特殊  $K$  点对整个区间求和, 所有能量计算都在倒易空间中进行。计算过程中先对晶格结构进行优化, 得到晶格参数后, 再对电子态密度和能带进行计算。

## 2 计算结果与讨论

### 2.1 ZnO 晶体结构的几何优化

晶体结构的几何优化是通过调节结构模型的几何参数来获得稳定结构的过程, 这种处理能使模型的结果尽可能的接近真实结构。进行几何优化的判据可以根据研究的需要而定, 一般是几个判据组合使用, 常用判据有自洽场收敛判据、力判据、应力判据、位移判据等。笔者在计算时通过拟合状态方程得到晶体结构的优化结果, 其中能量状态方程是建立在宏观热力学及由系统总能和离子位置所确定的微观内应力基础上的。计算的同时还得到了平衡条件下晶体的体弹性模量及其对压强的一阶导数等参数。由热力学知识可知, 平衡条件下, 体系的 Helmholtz 自由能可表述为

$$F(T, V) = F_0(V) + F_{vib}(T, V), \quad (1)$$

式中:  $F_0$  为静态晶格能,  $F_{vib}$  为形变能。

在确定的 Helmholtz 自由能状态下,  $p$ - $V$  状态方程可以表述为

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (2)$$

在等温条件下, 系统在静压力作用下的体弹性模量为

$$B = -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T. \quad (3)$$

状态方程通常是指  $p$ - $V$  方程。描述等温条件下  $p(V)$  关系的状态方程形式较多, 本文计算采用的是 Birch-Murnaghan (B-M) 方程<sup>[2-3]</sup>的二阶形式, 即

$$p = 3B_0/2 \left[ (V_0/V)^{7/3} - (V_0/V)^{5/3} \right]. \quad (4)$$

为简化计算, 笔者在固定 ZnO 的晶格常数比  $c/a=1.602$  的情况下, 对其进行了结构优化和体弹性模量的计算。计算时以实验值为基准, 向两边展开取值, 结果见表 1。

表1 计算体积与能量关系

Table 1 The relationship between calculate volume and energy

$a/\text{Bohr}$	$a/a_0$	原胞体积/ $\text{Bohr}^3$	原胞能量/ $(\text{hart} \cdot \text{cell}^{-1})$
6.894 1	0.96	284.084 99	-160.539 238 862 979
6.015 1	0.98	301.947 05	-160.553 609 489 363
6.076 5	0.99	311.284 97	-160.558 060 883 352
6.137 9	1.00	320.839 04	-160.560 864 640 068
6.199 3	1.01	330.534 42	-160.562 152 948 977
6.260 7	1.02	340.449 80	-160.562 094 298 634
6.322 0	1.03	350.561 52	-160.560 813 298 674
6.383 4	1.04	360.871 50	-160.558 420 686 171
6.506 2	1.06	382.093 95	-160.550 783 717 457

根据计算结果拟合出单胞能量随体积变化的状态曲线如图3所示,从图中可得平衡体积为334.954 8  $\text{Bohr}^3$ ,转化后 $a$ 为6.22 Bohr,即0.329 nm,优化后的晶格常数比实验值略大,但误差小于1.5%,这是GGA-PBE存在的问题。一般来说GGA在计算晶格常数方面会偏大一点,不如局域密度泛函近似(LDA)计算的结果精确,但作为对LDA近似的一种改进,GGA在总能量、电离能、电子亲和能等方面的计算结果要优于LDA近似<sup>[4]</sup>。笔者得出的结果与其它理论结果相近,同时,得到平衡体积处的体弹性模量 $B$ 为129.8 GPa,与其他理论计算所得结果(131 GPa)<sup>[5]</sup>相一致,比较接近实验值<sup>[6]</sup>,这充分说明了模拟结果的可靠性。

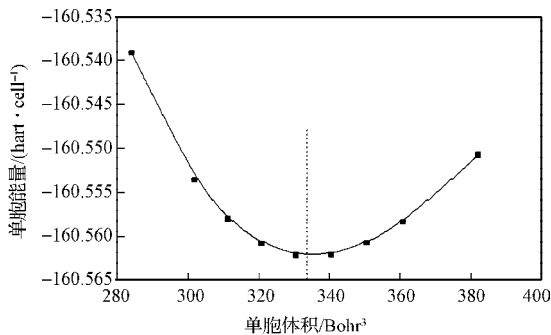


图3 单胞能量随体积的变化关系

Fig. 3 Single cell energy changes as the volume change

## 2.2 ZnO 能带结构和态密度的计算

计算得到的能带结构如图4所示。由图可知,导带底和价带顶都位于布里渊区中心 $G$ 点处,说明理论预测ZnO是一种直接宽禁带半导体材料。计算结果与用其它理论方法计算的结果相符合<sup>[7]</sup>,自然条件下ZnO是 $n$ 型半导体材料。从图4中还可分析得出:ZnO的价带基本上可以分为3个区域,即 $-7\sim-4.5$  eV的下价带、 $-4.5\sim 0$  eV的上价带区以及位于 $-18$  eV处的宽度很窄(约为0.5 eV)的价带。从固体物理知识来看,这是因为外壳层电子波函数交叠程度大,致使态密度色散加剧,电子趋于共有化,而对能量较高的内壳层电子,电子波函数交叠小,局域性仍有保留,因

此对应很窄的能带。ZnO上价带区和下价带区分别是由 $O2p$ 态、 $Zn3d$ 态产生的,而在 $-18$  eV处宽度很窄的价带则是由 $O2s$ 态贡献产生的,此处价带与上、下2个价带的相互作用较弱,对晶体的性质影响很小。导带部分则主要由 $Zn4s$ 态产生,电子具有从 $Zn4s$ 态到 $O2p$ 态的明显的跃迁过程,使氧位置处的局域态密度的引力中心移至低能级方向。上述情况说明ZnO是由混合键(由较多离子键和较少共价键混合)构成的半导体材料。

尽管笔者采用了广义梯度近似(GGA)进行Castep参数设置,但计算得到的带隙 $E_g$ 的值(约0.90 eV)仍明显偏低,这主要是由于广义梯度近似都存在带隙计算值偏低的普遍性问题<sup>[8]</sup>。对ZnO晶体的计算而言,主要是过高地估计了 $Zn3d$ 的能量,导致 $Zn3d$ 与 $O2p$ 相互作用增大,结果导致得到的价带带宽增大,带隙偏低。但没有影响对ZnO电子结构的理论分析,特别是 $G$ 点处能带结构与前人的理论结果完全符合<sup>[5]</sup>。从图4中还可看出:能级在价带顶发生了三重简并,能量由高到低按 $G_{18}$ ,  $G_{17}$ ,  $G_{16}$ 顺序排列,而导带为 $G_{20}$ 。此外,图4显示ZnO是一种直接宽禁带半导体,导带底和价带顶位于布里渊区的 $G$ 点处,带隙为0.9 eV,计算值小于实验值。由于 $Zn3d$ 态贡献的下价带部分能级变化非常缓慢,而 $O2p$ 贡献的上价带部分相对较平滑,说明价带空穴具有较大的有效质量,这对ZnO的 $p$ 型掺杂造成了较大困难。

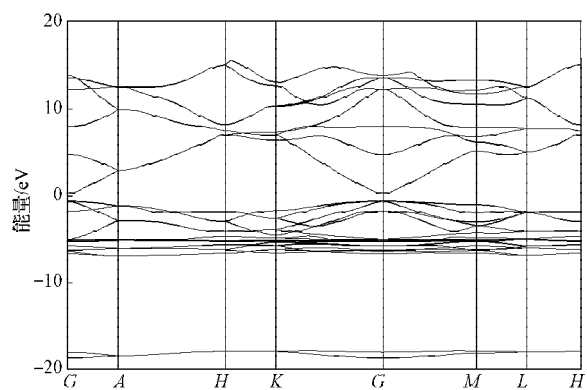


图4 ZnO的能带结构图

Fig. 4 Band structure of ZnO

通过能带结构相对应的态密度和分波态密度,可进一步来了解ZnO晶体结构成键性质,总体态密度和各分波态密度分别如图5所示。

笔者计算的结果与用其它理论方法计算的结果相似,并与相关实验结果一致。总体态密度图中最低价带位于 $-18$  eV处,几乎全部由氧的 $2s$ 态贡献的。下价带( $-7\sim-4.5$  eV)中 $Zn3d$ 具有极高的占据态密度,具有很强的局域性, $O2p$ 态在此区域的贡献较 $Zn3d$

弱很多, 这对应原子轨道电子数目的差异: Zn3d 轨道有 10 个电子, 而 O2p 轨道只有 4 个。另外, 由图 5 可知, Zn 和 O 在下价带区重叠小, 说明 Zn3d 和 O2p 在下价带区杂化程度弱。上价带 (-4.5~0 eV) 中 Zn3d 态和 O2p 态在此区域的贡献相差不大, 但较下价带严重重叠, 表明 Zn3d 和 O2p 在上价带区发生强烈的轨道杂化, 这与原子轨道能量相近有关。对于导带部分 (0~10 eV) 主要是由 Zn 的 4s 态贡献的, O 的 2p 态在该区域内具有微弱的贡献, 但其在 7.7 eV 处形成了尖锐的峰, 与价带中的峰一起, 影响着电子跃迁的本征特征。

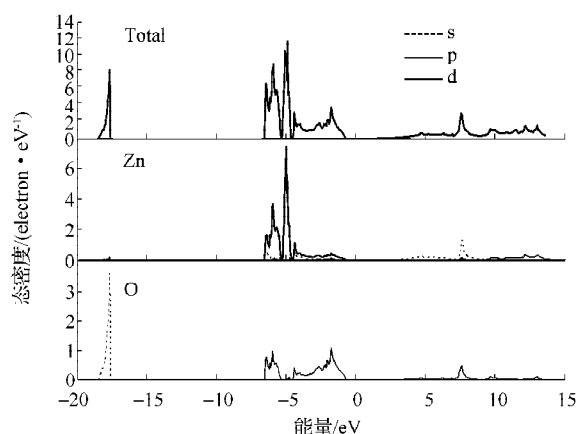


图5 态密度分布图

Fig. 5 The distribution of state density

### 3 结语

采用Birch-Murnaghan (B-M)方程的二阶形式对理想六方纤锌矿结构氧化锌进行了简单的结构优化, 优化后的晶格常数比实验值略大 1.3%, 结果较准确, 同时模拟得到的体变模量  $B$  与其他理论结果一致, 跟实验值相差不大。利用广义梯度近似计算了 ZnO 的能带结构, 从总体能量角度、总态密度和分波态密度等方面研究了六方纤锌矿 ZnO 电子结构, 弄清了它的各个能量阶段的电子态密度的来源以及原子

间的轨道杂化情况。理论预测认为 ZnO 是一种直接禁带半导体材料, 电子能带的导带底和价带顶都位于布里渊区的中心  $G$  点处。笔者将研究结果与其他理论计算进行了对比, 结果基本一致, 充分说明了本文模拟结果的可靠性, 为分析和控制 ZnO 材料的生长提供了依据。

### 参考文献:

- [1] King Simon L, Gareniers J G E, Boyd Ian W. Pulsed Laser Deposited ZnO for Device Application[J]. Applied Surface Science, 1996(96/97/98): 811-818.
- [2] Harnmer B, Hansen L B, Norskov J K. Improved Absorption Energetics within Density-Function Theory Using Revised Perdew-Burke-Ernzerhof Functionals[J]. Phys. Rev. B, 1999, 59(11): 7413-7421.
- [3] Birch F. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals[J]. Phys. Rev., 1947, 71(11): 809-824.
- [4] Stampfl C, Van de Walle C G. Density-Functional Calculations for III-V Nitrides Using the Local-Density Approximation and the Generalized Gradient Approximation [J]. Phys. Rev. B, 1999, 59(8): 5521-5535.
- [5] Xu Y N, Ching W Y. Electronic, Optical, and Structural Properties of Some Wurtzite Crystals[J]. Phys. Rev. B, 1993, 48(7): 4335-4351.
- [6] Cline C F, Stephens D R. Volume Compressibility of BeO and Other II-VI Compounds[J]. J. Appl. Phys., 1965, 36 (9): 2869-2873.
- [7] Massidda S, Resta R, Posternak M, et al. Polarization and Dynamical Charge of ZnO within Different One-Particle Schemes[J]. Phys. Rev. B, 1995, 52(24): R16977-R16980.
- [8] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14 (11): 2717-2744.

(责任编辑: 李玉珍)